

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

ETHYLENE-ALPHA-OLEFIN COPOLYMER COMPOSITION AND USE THEREOF

Patent Number: JP10273563
Publication date: 1998-10-13
Inventor(s): OKADA KEIJI; TAKIMOTO KAZUYUKI; MURAKAMI HIDETATSU
Applicant(s):: MITSUI CHEM INC
Requested Patent: ☐ JP10273563
Application Number: JP19970080701 19970331
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L23/08
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a compsn. which improves the rigidity, esp. the elongation at break and impact strength at low temps., of a resin such as polypropylene while hardly causing blocking, etc., and which is excellent in productivity and workability by compounding an ethylene-α-olefin copolymer having specified density, etc., and a specified monomer ratio with an ethylene copolymer in a specified wt. ratio.

SOLUTION: 99-30 wt.% copolymer which has an ethylene content of 55-70 mol%, a 4-20C α-olefin content of 30-45 mol%, a density of 0.863 g/cm³ or lower, an intrinsic viscosity (135 deg.C, decalin) of 0.1-8.0, a T_g (DSC) of -60 deg.C or lower, a crystallinity of 1% or lower, a ratio of Tαβ/Tαα (NMR) of 0.5 or lower, and a B value in formula I of 0.9 to 1.5 is compounded with 1-70 wt.% copolymer which is formed from ethylene and a compd. selected from among 3-20C α-olefins, cycloolefins, and arom. vinyl compds. and has a density of 0.890-0.940 g/cm³ and a melt flow rate of 0.3-50 and of which the temp.(T_m) and density (d) at the max. peak position in the endothermic curve by DSC satisfies the relation represented by formula II.

Data supplied from the esp@cenet database -12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-273563

(43) 公開日 平成10年(1998)10月13日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 L 23/08

識別記号

F I
C 0 8 L 23/08

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平9-80701

(22) 出願日 平成9年(1997)3月31日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 岡田 圭 司

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 瀧本 和 幸

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 村上 英 達

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物およびその用途

(57) 【要約】

【課題】 樹脂の剛性と、低温での引張破断点伸びや耐衝撃性を改質し、かつ改質剤を用いる際にブロッキングなどの問題が起こりにくく、生産性、作業性に優れたエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物およびこの組成物を含むポリプロピレン樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (i) 特定のエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]:99~30重量%と特定のエチレン系共重合体[B]:1~70重量%とからなる組成物。(ii) エチレン・ α -オレフィン共重合体:99~30重量%と特定の高密度ポリエチレン[C]:1~70重量%とからなる組成物。(iii) プロピレン系重合体[D]:98~60重量%と、(i) または(ii) の組成物:1~40重量%とからなる組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] エチレンと、炭素数4～20の α -オレフィンとの共重合体であって、(i)エチレンから誘導される構成単位(a)の含量が55～70モル%、炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位(b)の含量が30～45モル%であり、(ii)密度が0.863g/cm³以下であり、(iii)135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.1～8.0dl/gであり、(i)

$$B \text{ 値} = [P_{OE}] / (2 \cdot [P_E] [P_O]) \quad \dots (1)$$

(式中、 $[P_E]$ は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、 $[P_O]$ は共重合体中の α -オレフィンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、 $[P_{OE}]$ は共重合体中の全ダイアド(dyad)連鎖に対するエチレン・ α -オレフィン連鎖数の割合である。)

[B] (a)エチレンと、(b)炭素数3～20の α -オレフィン、環状オレフィン系化合物および芳香族ビニル化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物との共重合体であって、(i)密度が0.890～0.940g/cm³の範囲にあり、(ii)190℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレートが0.3～50g/10分の範囲にあり、(iii)示差走査型熱量計(DSC)で測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度(T_m)と密度

(d)とが、

$$T_m < 400 \times d - 250$$

で示される関係を満足するエチレン系共重合体[B]：1～70重量%とからなることを特徴とするエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

【請求項2】 [A] 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]：99～30重量%と、[C] (i)密度が0.945～0.970g/cm³の範囲にあり、(ii)190℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)が0.3～50g/10分の範囲にある高密度ポリエチレン[C]：1～70重量%とからなることを特徴とするエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

【請求項3】 請求項1または2に記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物からなることを特徴とする樹脂改質剤。

【請求項4】 プロピレン系重合体[D]と前記エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]とエチレン系共重合体[B]とからなる組成物であって、

(i) プロピレン系重合体[D]の含量が98～60重量%、エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]およびエチレン系共重合体[B]の含量([A]および[B]の合計)が2～40重量%であり、

(ii)エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]とエチレン系共重合体[B]との含量比([A]/[B])が、99/1～30/70であることを特徴とするプロピレン系重合体組成物。

【請求項5】 プロピレン系重合体[D]と前記エチレン・

v) 示差走査型熱量計(DSC)で測定したガラス転移温度が-60℃以下であって、結晶化度が1%以下であり、(v)¹³C-NMRスペクトルにおける $T_{\alpha\alpha}$ に対する $T_{\alpha\beta}$ の強度比($T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$)が0.5以下であり、(vi)¹³C-NMRスペクトルおよび下記一般式

(1)から求められるB値が0.9～1.5である関係を満たすエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]：99～30重量%と、

α -オレフィン共重合体[A]と高密度ポリエチレン[C]とからなる組成物であって、

(i) プロピレン系重合体[D]の含量が98～60重量%、エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]および高密度ポリエチレン[C]の含量([A]および[C]の合計)が2～40重量%であり、

(ii)エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]と高密度ポリエチレン[C]との含量比([A]/[C])が、99/1～30/70であることを特徴とするプロピレン系重合体組成物。

【請求項6】 プロピレン系重合体[D]の190℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)が20g/10分以上であることを特徴とする請求項4または5に記載のプロピレン系重合体組成物。

【請求項7】 弾性率の温度依存性を測定したとき、プロピレン系重合体[D]のガラス転移温度に起因する減衰率のピークと、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物のガラス転移温度に起因する減衰率のピークとが存在し、かつ両ピークが分離していることを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物。

【請求項8】 請求項1または2に記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物からなるペレットを改質しようとする樹脂と熔融ブレンドすることを特徴とする樹脂の改質方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、ポリプロピレンなどの樹脂の改質剤として有用なエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物に関するとともに、このエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物を含むプロピレン系重合体組成物に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】 従来、ポリプロピレン樹脂の耐衝撃性を向上させる目的で、ポリプロピレン樹脂にエチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体などのエラストマーを改質剤として配合する手法がよく知られている。

【0003】 しかしながら、ポリプロピレン樹脂にエラストマーを配合すると、樹脂の剛性が低下してしまうため、エラストマーの配合量には制限があった。また、た

例えばポリプロピレン樹脂成形品などの樹脂成形品には、常温での耐衝撃性だけではなく、低温での耐衝撃性が要求される場合がある。低温衝撃性は、常温での耐衝撃性と必ずしも一致するものではなく、このような低温衝撃性を高めるためには、改質剤として柔らかいゴムを使うことが考えられるが、このような柔らかいゴムをポリプロピレン樹脂に配合すると成形体の剛性を損なうことになり、上記と同じ問題を抱えることになる。

【0004】このため、剛性と耐衝撃性とのバランスが高レベルで保持できるような改質剤が求められている。一方、上記のような樹脂成形品には、実用に際して破壊されないことが求められている。このため樹脂成形品には、高い剛性を維持したまま引張破断点伸びが高いことが求められており、すなわち剛性と引張破断点伸びとのバランスが高レベルであるような樹脂改質剤の出現が求められていた。

【0005】特開平6-192500号公報には、ポリプロピレン重合体に特定の性状を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体を配合することによって、剛性と耐衝撃性の物性バランスのよい組成物を得ることが開示されているが、この組成物では、剛性と低温衝撃強度、剛性と引張伸び特性のバランスに関して不十分であり、改良が求められていた。

【0006】さらに、このように樹脂改質する際に、樹脂改質剤の中には、混練時に、混練機の供給部、たとえばホッパーなどでブロッキングを起こすものがあり、このため生産性が悪化し、また、得られた改質物の物性が一定しないなどの問題なることもあった。

【0007】したがってポリプロピレン樹脂などの樹脂の剛性を保ったまま、特に引張破断点伸びや低温での耐

衝撃性を改質し、しかも改質剤を用いる際に、ブロッキングなどの問題が起こりにくく、生産性・作業性にも優れた樹脂改質剤の出現が切望されていた。

【0008】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、ポリプロピレン樹脂などの樹脂の剛性と、特に低温での引張破断点伸びや耐衝撃性を改質し、かつ改質剤を用いる際にブロッキングなどの問題が起こりにくく生産性、作業性に優れたエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物を提供することを目的としている。また、本発明は、上記のようなエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物を含むポリプロピレン樹脂組成物を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明に係る第1のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物は、

[A] エチレンと、炭素数4~20の α -オレフィンとの共重合体であって、(i)エチレンから誘導される構成単位(a)の含量が55~70モル%、炭素数4~20の α -オレフィンから誘導される構成単位の含量(b)が30~45モル%であり、(ii)密度が0.863g/cm³以下であり、(iii)135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.1~8.0dl/gであり、(iv)示差走査型熱量計(DSC)で測定したガラス転移温度が-60℃以下であって、結晶化度が1%以下であり、(v)¹³C-NMRスペクトルにおけるT $\alpha\alpha$ に対するT $\alpha\beta$ の強度比(T $\alpha\beta$ /T $\alpha\alpha$)が0.5以下であり、(vi)¹³C-NMRスペクトルおよび下記一般式(1)から求められるB値が0.9~1.5である関係を満たすエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]:99~30重量%と、

$$B \text{ 値} = [P_{OE}] / (2 \cdot [P_O]) \quad [P_O] \quad \cdots (1)$$

(式中、[P_E]は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[P_O]は共重合体中の α -オレフィンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[P_{OE}]は共重合体中の全ダイアド(dyad)連鎖に対するエチレン・ α -オレフィン連鎖数の割合である。)

[B] (a)エチレンと、(b)炭素数3~20の α -オレフィン、環状オレフィン系化合物および芳香族ビニル化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物との共重合体であって、(i)密度が0.890~0.940g/cm³の範囲にあり、(ii)190℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレートが0.3~50g/10分の範囲にあり、(iii)示差走査型熱量計(DSC)で測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度(T_m)と密度(d)とが、

$$T_m < 400 \times d - 250$$

で示される関係を満足するエチレン系共重合体[B]:1~70重量%とからなることを特徴としている。

【0010】本発明に係る第2のエチレン・ α -オレフ

イン共重合体組成物は、[A] 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]:99~30重量%と、[C] (i)密度が0.945~0.970g/cm³の範囲にあり、(ii)190℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)が0.3~50g/10分の範囲にある高密度ポリエチレン[C]:1~70重量%とからなることを特徴としている。

【0011】上記のようなエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物は、樹脂改質剤として有用である。本発明に係る第1のプロピレン系重合体組成物は、プロピレン系重合体[D]と前記エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]とエチレン系共重合体[B]とからなる組成物であって、(i)プロピレン系重合体[D]の含量が98~60重量%、エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]およびエチレン系共重合体[B]の含量([A]および[B]の合計)が2~40重量%であり、(ii)エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]とエチレン系共重合体[B]との含量比([A]/[B])が、99/1~30/70であることを特徴としている。

【0012】本発明に係る第2のプロピレン系重合体組成物は、プロピレン系重合体[D]と前記エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]と高密度ポリエチレン[C]とからなる組成物であって、(i) プロピレン系重合体[D]の含量が98～60重量%、エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]および高密度ポリエチレン[C]の含量([A]および[C]の合計)が2～40重量%であり、(ii)エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]と高密度ポリエチレン[C]との含量比([A]/[C])が、99/1～30/70であることを特徴としている。

【0013】上記プロピレン系重合体[D]の190℃、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート(MFR)は、が20 g/10分以上であることが好ましい。また、上記プロピレン系重合体組成物は、弾性率の温度依存性を測定したときに、プロピレン系重合体[D]のガラス転移温度に起因する減衰率のピークと、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物のガラス転移温度に起因する減衰率のピークとが存在し、かつ両ピークが分離していることが好ましい。

【0014】本発明に係る樹脂の改質方法は、上記第1または第2のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物からなるペレットを改質しようとする樹脂と熔融ブレンドすることを特徴としている。

【0015】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物およびその用途について具体的に説明する。

【0016】第1のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物

まず本発明に係る第1のエチレン・ α -オレフィン共重合体について説明する。

【0017】本発明に係る第1のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物は、上記エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]：99～30重量%、好ましくは90～50重量%と、上記エチレン系共重合体[B]：1～70重量%、好ましくは10～50重量%とからなる。(なお、エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]とエチレン系共重合体[B]との合計は100重量%である。)

エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]は、エチレンと炭素数4～20の α -オレフィンとの共重合体である。

【0018】この炭素数4～20の α -オレフィンとしては、具体的に、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、

3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン1-オクテン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらのうち、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく使用される。

(i)エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]中の各構成単位の含量

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]は、エチレンから誘導される構成単位(a)の含量が55～70モル%、好ましくは、60～70モル%、炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位(b)の含量が30～45モル%、好ましくは40～30モル%である。

(ii)密度

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]は、密度が0.863 g/cm³以下であり、好ましくは0.855～0.860 g/cm³の範囲にある。

(iii) 極限粘度

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]は、135℃、デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.1～8.0 dl/g、好ましくは1～5 dl/g、より好ましくは2～5 dl/gの範囲にある。

(iv)ガラス転移温度と結晶化度

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]は、示差走査型熱量計(DSC)で測定したガラス転移温度が-60℃以下、好ましくは-65℃以下であり、結晶化度が1%以下、好ましくは0.5%以下である。

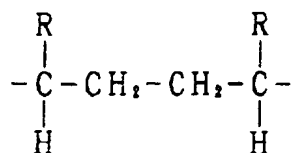
(v) $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]は、¹³C-NMRスペクトルにおける $T_{\alpha\alpha}$ に対する $T_{\alpha\beta}$ の強度比($T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$)が0.5以下、好ましくは、0.2以下、より好ましくは0.01未満である。

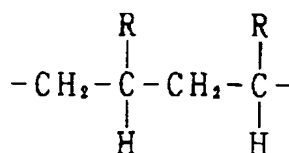
【0019】ここで¹³C-NMRスペクトルにおける $T_{\alpha\alpha}$ および $T_{\alpha\beta}$ は、炭素数4以上の α -オレフィンから誘導される構成単位中のCH₂のピーク強度であり、下記に示すように第3級炭素に対する位置が異なる2種類のCH₂を意味している。

【0020】

【化1】



$T_{\alpha\beta}$



$T_{\alpha\alpha}$

【0021】このような $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ 強度比は、下記のようにして求めることができる。エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]の ^{13}C -NMRスペクトルを、たとえば日本電子(株)製JEOL-GX270 NMR測定装置を用いて測定する。測定は、試料濃度5重量%になるように調整されたヘキサクロブタジエン/ d_6 -ベンゼン=2/1(体積比)の混合溶液を用いて、67.8MHz、25°C、 d_6 -ベンゼン(128ppm)基準で行う。測定された ^{13}C -NMRスペクトルを、リンデマン・アダムスの提案(Analy

$$B\text{値} = [P_{OE}] / (2 \cdot [P_E] [P_O]) \quad \dots (1)$$

(式中、 $[P_E]$ は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、 $[P_O]$ は共重合体中の α -オレフィンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、 $[P_{OE}]$ は共重合体中の全ダイアド(dyad)連鎖に対するエチレン・ α -オレフィン連鎖数の割合である。)

このB値は、エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]中のエチレンと炭素数4~20の α -オレフィンとの分布状態を表す指標であり、J.C.Randall (Macromolecules, 15, 353(1982))、J.Ray (Macromolecules, 10, 773(1977))らの報告に基づいて求めることができる。

【0023】上記B値が大きいくほど、エチレンまたは α -オレフィン共重合体のブロックの連鎖が短くなり、エチレンおよび α -オレフィンの分布が一様であり、共重合体の組成分布が狭いことを示している。なおB値が1.0よりも小さくなるほどエチレン・ α -オレフィン共重合体の組成分布は広くなり、取扱性が悪化するなどの悪い点がある。

【0024】エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]の製造方法

このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]は、メタロセン系触媒の存在下にエチレンと炭素数4~20の α -オレフィンとを共重合させることによって製造することができる。

【0025】このようなメタロセン系触媒は、メタロセン化合物(a)と、有機アルミニウムオキシ化合物(b)および/またはメタロセン化合物(a)と反応してイオン対を形成する化合物(c)とから形成されていてもよく、さらに(a)、(b)および/または(c)とともに有機アルミニウム化合物(d)とから形成されていてもよい。

【0026】以下にこれらの各成分について説明する。

(a)メタロセン化合物

本発明で用いられるメタロセン系触媒を形成するメタロセン化合物(a)は、周期律表第IVB族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物であり、具体的には下記一般式(2)で表される。

【0027】 ML_x $\dots (2)$

〔一般式(2)中、Mは周期律表第IVB族から選ばれる遷移金属、xは遷移金属Mの原子価、Lは配位子である。〕

sis Chemistry43, pl245(1971))、J.C.Randall (Review Macromolecular Chemistry Physics, C29, 201(1989))に従って解析して $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ 強度比を求める。

(vi) B値

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]は、 ^{13}C -NMRスペクトルおよび下記一般式(1)から求められるB値が、0.9~1.5、好ましくは1.0~1.2である。

【0022】

〔一般式(2)において、Mで示される遷移金属の具体的なものとしては、ジルコニウム、チタンおよびハフニウムなどがあげられる。〕

【0028】一般式(2)において、Lは遷移金属に配位する配位子であり、これらのうち少なくとも1個の配位子Lはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子である。このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は置換基を有していてもよい。シクロペンタジエニル骨格を有する配位子Lとしては、たとえばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、n-またはi-プロピルシクロペンタジエニル基、n-, i-, sec-, t-, ブチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基等のアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基；さらにインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などがあげられる。

【0029】上記シクロペンタジエニル骨格を有する基は、ハロゲン原子またはトリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。一般式(2)で表される化合物が配位子Lとしてシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上有する場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士が、エチレン、プロピレン等のアルキレン基；イソプロピリデン、ジフェニルメチレン等の置換アルキレン基；シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基等の置換シリレン基などを介して結合していてもよい。

【0030】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子(シクロペンタジエニル骨格を有しない配位子)Lとしては、炭素数1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基(—SO₃R^a)、ハロゲン原子または水素原子(ここで、R^aはアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、またはハロゲン原子もしくはアルキル基で置換されたアリール基である。)などが挙げられる。

【0031】炭素数1~12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基などが挙げられる。具体的には、メチル基、エチ

ル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基およびドデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、ネオフィル基等のアラルキル基などが挙げられる。

【0032】アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基などが挙げられる。アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが挙げられる。スルホン酸含有基（ $-SO_3R^a$ ）としては、メタンスルホナト基、p-トルエンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基、p-クロルベンゼンスルホナト基などが挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0033】前記一般式（2）で表されるメタロセン化合物は、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的に、下記一般式（3）で表される。



〔一般式（3）中、Mは一般式（2）の遷移金属であり、 R^2 はシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）であり、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立にシクロペンタジエニル骨格を有するかまたは有しない基（配位子）である。kは1以上の整数、 $k+l+m+n=4$ である。〕

このようなメタロセン化合物(a)としては、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（n-プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（n-ヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチル-n-プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチル-n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ジメチル-n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジブロミド、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムメトキシクロリド、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムブトキシクロリド、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシド、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムメチルクロリド、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムベンジルクロリド、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムフェニルクロリド、ビス（n-ブチルシ

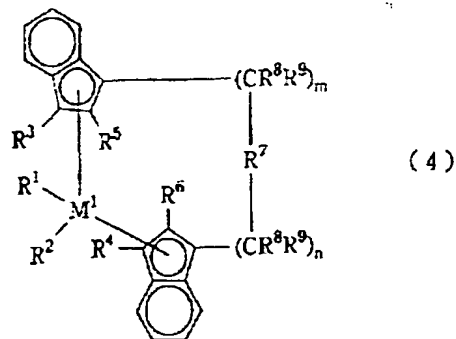
クロペンタジエニル）ジルコニウムハイドライドクロリド、などが挙げられる。なお、上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は1,2-および1,3-置換体を含む。また本発明では、上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウム金属を、チタン金属またはハフニウム金属に置き換えたメタロセン化合物(a)を用いることができる。

【0034】さらにメタロセン化合物(a)として、前記一般式（3）中の、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 の少なくとも2個、たとえば R^2 および R^3 がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）であり、この少なくとも2個の基はアルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基または置換シリレン基などを介して結合されているブリッジタイプメタロセン化合物を使用することもできる。このとき R^4 および R^5 はそれぞれ独立に一般式（2）中で説明したシクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子Lと同様である。

【0035】このようなブリッジタイプのメタロセン化合物(a)としては、エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、および下記一般式（4）で表される特開平4-268307号記載のメタロセン化合物が挙げられる。

【0036】

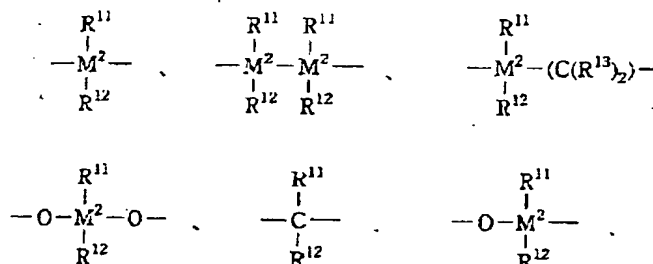
〔化2〕



【0037】上記一般式（4）中、 M^1 は周期律表の第I VB族の金属であり、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムなどが挙げられる。また上記一般式（4）において、 R^1 および R^2 は互いに同じでも異なってもよく、具体的には、水素原子；炭素数1～10、好ましくは1～3のアルキル基；炭素数1～10、好ましくは1～3のアルコキシ基；炭素数6～10、好ましくは6～8のアリール基；炭素数6～10、好ましくは6～8のアリールオキシ基；炭素数2～10、好ましくは2～4のアルケニル基；炭素数7～40、好ましくは7～10のアリールアルキル基；炭素数7～40、

好ましくは7～12のアルキルアリール基；炭素数8～40、好ましくは8～12のアリールアルケニル基；またはハロゲン原子、好ましくは塩素原子である。

【0038】さらに上記一般式(4)において、 R^3 および R^4 は水素原子；ハロゲン原子、好ましくはフッ素原子、塩素原子または臭素原子；ハロゲン化されていてもよい炭素数1～10、好ましくは1～4のアルキル基；炭素数6～10、好ましくは6～8のアリール基； $-N(R^{10})_2$ 、 $-SR^{10}$ 、 $-OSi(R^{10})_3$ 、 $-Si(R^{10})_3$ または $-P(R^{10})_2$ 基である。上記 R^{10} はハロゲン原子、好ましくは塩素原子；炭素数1～10、好ましくは1～3のアルキル基；または炭素数6～10、好ましくは6～8のアリール基である。 R^3 および R^4 は互いに同じでも異なってもよく、特に水素原子であることが



【0042】 $=BR^{11}$ 、 $=AlR^{11}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{11}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{11}$ または $=P(O)R^{11}$ である。上記 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、水素原子；ハロゲン原子；炭素数1～10、好ましくは1～4のアルキル基、さらに好ましくはメチル基；炭素数1～10のフルオロアルキル基、好ましくは CF_3 基；炭素数6～10、好ましくは6～8のアリール基；炭素数6～10のフルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基；炭素数1～10、好ましくは1～4のアルコキシ基、特に好ましくはメトキシ基；炭素数2～10、好ましくは2～4のアルケニル基；炭素数7～40、好ましくは7～10のアリールアルキル基；炭素数8～40、好ましくは8～12のアリールアルケニル基；または炭素数7～40、好ましくは7～12のアルキルアリール基である。「 R^{11} と R^{12} 」または「 R^{11} と R^{13} 」とは、それぞれそれらが結合する原子と一緒になって環を形成してもよい。 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は互いに同じでも異なってもよい。

【0043】上記 M^2 はケイ素、ゲルマニウムまたは錫、好ましくはケイ素またはゲルマニウムである。上記 R^7 は、 $=CR^{11}R^{12}$ 、 $=SiR^{11}R^{12}$ 、 $=GeR^{11}R^{12}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=PR^{11}$ または $=P(O)R^{11}$ であることが好ましい。

【0044】一般式(4)において、 R^8 および R^9 としては上記 R^{11} と同じものがあげられる。 R^8 および R^9 は互いに同じであっても異なってもよい。一般式(4)において、 m および n はそれぞれ0、1または

好ましい。

【0039】上記一般式(4)において、 R^5 および R^6 は、水素原子を除いて、 R^3 および R^4 で例示した基と同様のものが挙げられる。 R^5 および R^6 は、互いに同じでも異なってもよく、好ましくは同じである。 R^5 および R^6 としては、炭素数1～4のアルキル基またはハロゲン置換アルキル基が好ましく、であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基およびイソブチル基またはトリフルオロメチル基などであり、特にメチル基が好ましい。

【0040】一般式(4)において、 R^7 は

【0041】

【化3】

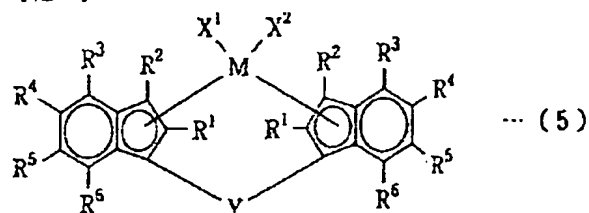
2、好ましくは0または1であり、 $m+n$ は0、1または2、好ましくは0または1である。 m および n は互いに同じであっても異なってもよい。

【0045】一般式(3)で表されるメタロセン化合物(a)としては、rac-エチレン(2-メチル-1-インデニル)2-ジルコニウム-ジクロライド、rac-ジメチルシリレン(2-メチル-1-インデニル)2-ジルコニウム-ジクロライドなどが挙げられる。

【0046】このような一般式(3)で表されるメタロセン化合物(a)は、公知の方法にて製造することができる(たとえば、特開平4-268307号公報参照)。また、一般式(3)で表されるメタロセン化合物(a)として、下記一般式(5)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

【0047】

【化4】



【0048】一般式(5)において、 M は周期律表第IV B族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムなどである。一般式(5)中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオ

ウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示し、具体的には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリルなどのアリール基などの炭素数1～20の炭化水素基；前記炭化水素基にハロゲン原子が置換した炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基；メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル、ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル、トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル、トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基、トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基、などのケイ素含有基；ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリローキシ基、フェニルメトキ

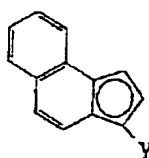
シ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などの酸素含有基；前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基などのイオウ含有基；アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などの窒素含有基；ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノ等のフォスフィノ基などのリン含有基などが挙げられる。

【0049】これらのうち、炭化水素基が好ましく、特にメチル、エチルまたはプロピルの炭素数1～3のアルキル基が好ましい。 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基または炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基である。これらは、前記 R^1 および R^2 と同様のものが挙げられる。これらのうち、水素、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であることが好ましい。

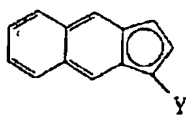
【0050】また R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 のうち少なくとも1組が互いに結合して形成する単環の芳香族環を形成していてもよく、芳香族環を含む配位子としては、下記一般式(6)～(8)で表されるものが挙げられる。

【0051】

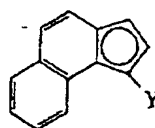
【化5】



(6)



(7)



(8)

【0052】このような一般式(5)で表されるメタロセン化合物(a)は、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 のうち(芳香族環を形成する基以外の基は)炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基が2種以上ある場合には、これらが互いに結合して環状になっていてもよい。なお R^6 が芳香族基以外の置換基である場合、水素原子であることが好ましい。

【0053】一般式(5)において、 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示す。

【0054】ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基の具体的なものとしては、前記 R^1 および R^2 と同様のものが例示できる。

【0055】またイオウ含有基としては、前記 R^1 、 R^2 と同様の基、およびメチルスルホネート、トリフルオロ

メタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0056】一般式(5)において、Yは、炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-P(R^7)-$ 、 $-P(O)(R^7)-$ 、 $-BR^7-$ または $-AlR^7$ (ただし、 R^7 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～

20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基)を示す。〔R⁷は、前記R¹、R²と同様のハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基である。〕

このようなYとしては、具体的に、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリーラルキレン基などの炭素数1～20の2価の炭化水素基；クロロメチレンなどの上記炭素数1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリーラルシリレン、アリーラルシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリレン、テトラフェニル-1,2-ジシリレンなどのアルキルジシリレン、アルキルアリーラルジシリレン、アリーラルジシリレン基などの2価のケイ素含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した2価のスズ含有基置換基などが挙げられる。

【0057】これらのうち、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基であることが好ましく、さらに2価のケイ素含有基が好ましく、特にアルキルシリレン基、アルキルアリーラルシリレン基、アリーラルシリレン基が好ましい。

【0058】このような一般式(5)で表される化合物では、R³、R⁴、R⁵およびR⁶のうち、R³を含む2個の基が炭素数1～20のアルキル基であることが好ましく、特に、R³とR⁵、またはR³とR⁶がアルキル基であることが好ましい。このアルキル基は、2級または3級アルキル基であることが好ましく、このようなアルキル基は、ハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよい。ハロゲン原子、ケイ素含有基としては、前記R¹、R²で例示した置換基が挙げられる。さらにR³、R⁴、R⁵およびR⁶の中で、アルキル基以外の基は、水素原子であることが好ましい。炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、アイコシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの鎖状アルキル基および環状アルキル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、トリルメチル基などのアリーラルアルキル基などが挙げられ、2重結合、3重結合を含んでいてもよい。また、R³、R⁴、

R⁵およびR⁶は、これらから選ばれる2種の基が互いに結合して芳香族環以外の単環あるいは多環を形成していてもよい。

【0059】このようなメタロセン化合物(a)として、具体的には、rac-ジメチルシリレン-ビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,6-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

【0060】上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置換したメタロセン化合物(a)を用いることもできる。上記メタロセン化合物(a)は、通常ラセミ体として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

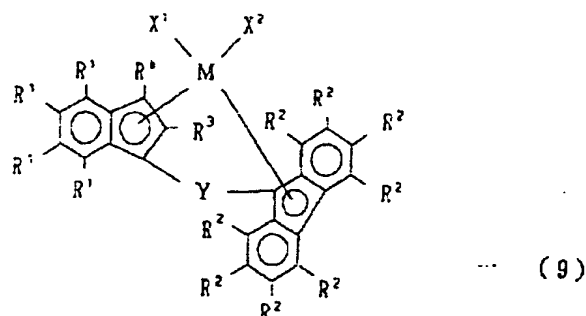
【0061】また、一般式(5)で表されるメタロセン化合物(a)として、R³がフェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、アセナフチル基、フェナレニル基(ペリナフテニル基)、アセアントリレニル基などの炭素数6～16のアリール基であるメタロセン化合物(a)も好ましく使用することができる。これらのアリール基は、前記R¹と同様のハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基または炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基で置換されていてもよい。このうち、特にフェニル基、ナフチル基が好ましい。

【0062】このようなメタロセン化合物として、具体的には、rac-ジメチルシリレン-ビス(4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(β -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(1-アントラセニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

【0063】また上記化合物において、ジルコニウム金属をチタニウム金属またはハフニウム金属に置換えた遷移金属化合物を用いることもできる。また、下記一般式(9)で表される遷移金属化合物を用いることもできる。

【0064】

【化6】



【0065】式中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R¹は、互いに同一でも異なってもよく、そのうち少なくとも1個以上が炭素原子数が11～20のアリール基、炭素原子数が12～40のアリールアルキル基、炭素原子数13～40のアリールアルケニル基、炭素原子数が12～40のアルキルアリール基またはケイ素含有基であるか、あるいはR¹で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成している。この場合、R¹により形成される環はR¹が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20である。

【0066】R¹で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成した例としては、縮合したフェニル基、縮合したシクロヘキシル基、縮合したシクロペンタジエニル基、縮合したジヒドロシクロペンタジエニル基、縮合したインデニル基、縮合したテトラヒドロインデニル、縮合したフルオレニル基、縮合したテトラヒドロフルオレニル基、縮合したオクタヒドロフルオレニル基などが挙げられる。なお、これらの基は、鎖状アルキル基、環状アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基、アリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、窒素含有基またはリン含有基で置換されていてもよい。

【0067】アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基および芳香族環、脂肪族環を形成しているR¹以外のR¹は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基またはケイ素含有基である。

【0068】炭素原子数が11～20のアリール基としては、ビフェニル、アントリル、フェナントリルなどが挙げられ、炭素原子数が12～40のアリールアルキル基としては、フェナントリルメチル、フェナントリルエチル、フェナントリルプロピルなどが挙げられ、炭素原子数13～40のアリールアルケニル基としては、ビニルフェナントリルなどが挙げられ、炭素原子数が12～40のアルキルアリール基としては、メチルフェナントリル、エチルフェナントリル、プロピルフェナントリル

ルなどが挙げられ、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられ、炭素原子数が1～10のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニルなどが挙げられる。

【0069】ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリル、ジメチルシリル、ジエチルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの基が挙げられる。

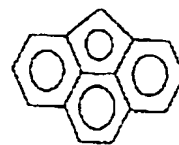
【0070】なお、上記のようなアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基は、ハロゲンが置換していてもよい。R²は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基、炭素原子数が6～20のアリール基、炭素原子数が2～10のアルケニル基、炭素原子数が7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、炭素原子数が7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

【0071】また、R²で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成していてもよい。この場合、R²により形成される環はR²が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20であり、芳香族環、脂肪族環を形成しているR²以外のR²は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基またはケイ素含有基である。

【0072】なお、R²で示される2個の基が、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成して構成される基にはフルオレニル基が下記のような構造となる態様も含まれる。

【0073】

【化7】



【0074】炭素原子数が1～10のアルキル基およびハロゲン原子としては、前記と同様の基および原子が例示できる。炭素原子数が6～20のアリール基としては、フェニル、ビフェニル、α-またはβ-ナフチル、アントリル、フェナントリルなどが挙げられ、炭素原子数が7～40のアリールアルキル基としては、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、フェナントリルメチル、フェナントリルエチル、フェナントリルプロピルなどが挙げられ、炭素原子数8～40のアリール

アルケニル基としては、スチリル、ビニルフェナントリルなどが挙げられ、炭素原子数が7～40のアルキルアリール基としては、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、メチルナフチル、メチルフェナントリル、エチルフェナントリル、プロピルフェナントリルなどが挙げられ、炭素原子数が2～10のアルケニル基としては、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどが挙げられ、ケイ素含有基としては、前記と同様の基が挙げられ、酸素含有基としては、ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられ、イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、およびメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、フェニルスルホネート、ベンジルスルホネート、p-トルエンスルホネート、トリメチルベンゼンスルホネート、トリイソブチルベンゼンスルホネート、p-クロルベンゼンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネートなどのスルホネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられ、窒素含有基としては、アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられ、リン含有基としては、ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどが挙げられる。

【0075】これらのうち R^2 は、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、プロピルの炭素原子数が1～3の炭化水素基であることが好ましい。

【0076】このような置換基として R^2 を有するフルオレニル基としては、2,7-ジアルキル-フルオレニル基が好適な例として挙げられ、この場合の2,7-ジアルキルのアルキル基としては、炭素原子数が1～5のアルキル基が挙げられる。

【0077】また、上述した R^1 と R^2 は、互いに同一でも異なってもよい。 R^3 および R^4 は、互いに同一でも異なってもよく、前記と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基、炭素原子数が6～20のアリール基、炭素原子数が2～10のアルケニル基、炭素原子数が7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、炭

素原子数が7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

【0078】これらのうち、 R^3 および R^4 は、少なくとも一方が炭素原子数が1～3のアルキル基であることが好ましい。 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、または X^1 と X^2 とから形成された共役ジエン残基であり、具体的には、ハロゲン原子、酸素含有基、イオウ含有基および窒素含有基としては、前記と同様の原子または基を例示することができる。

【0079】炭素原子数が1～20の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、 α -または β -ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ビレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどのアリール基などが挙げられ、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。

【0080】 X^1 と X^2 とから形成された共役ジエン残基としては、 η^4 -1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、 η^4 -1,3-ブタジエン、 η^4 -1,4-ジベンジル-1,3-ブタジエン、 η^4 -1-フェニル-1,3-ペンタジエン、 η^4 -3-メチル-1,3-ペンタジエン、 η^4 -1,4-ビス（トリメチルシリル）-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、 η^4 -2,4-ヘキサジエン、イソプレンなどが挙げられる。

【0081】 X^1 と X^2 とから形成された共役ジエン残基としては、1,3-ブタジエン、2,4-ヘキサジエン、1-フェニル-1,3-ペンタジエン、1,4-ジフェニルブタジエンの残基が好ましく、これらの残基はさらに炭素原子数が1～10の炭化水素基で置換されていてもよい。

【0082】これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはイオウ含有基であることが好ましい。 Y は、炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数が1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-P(R^5)-$ 、 $-P(O)(R^5)-$ 、 $-BR^5-$ または $-AlR^5-$

【ただし、 R^5 は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数

が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基]を示し、具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などの炭素原子数が1~20の2価の炭化水素基；クロロメチレンなどの上記炭素原子数が1~20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリレン、テトラフェニル-1,2-ジシリレンなどのアルキルジシリレン、アルキルアリールジシリレン、アリールジシリレン基などの2価のケイ素含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した2価のスズ含有基などが挙げられる。

【0083】これらの2価の基のうちでも、一般式

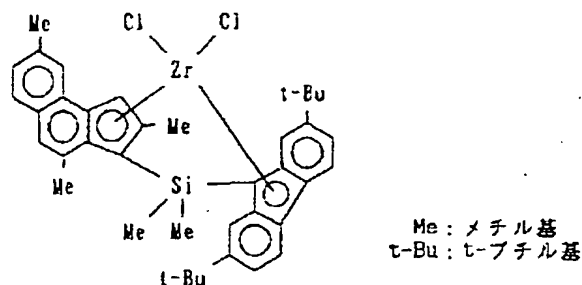
(1) で表される-Y-の最短連結部が1個または2個の原子で構成されているものが好ましい。また、R⁵は、前記と同様のハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基である。

【0084】これらのうちYは、炭素原子数が1~5の2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基または2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。

【0085】また、上記したようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタニウムまたはハフニウムに置き換えた化合物を用いることもできる。なお、上記したジルコニウム化合物のうち、たとえばジメチルシリレン(2,7-ジメチル-4,5-(2-メチル-ベンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジ-t-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの構造式は以下に示したものである。

【0086】

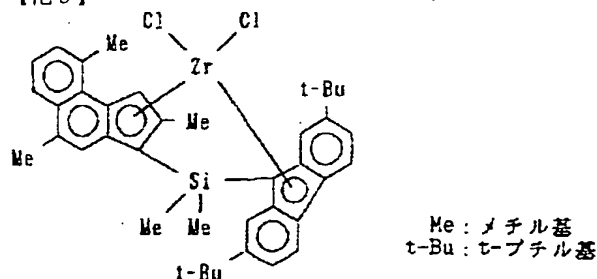
【化8】



【0087】また、ジメチルシリレン(2,6-ジメチル-4,5-(1-メチル-ベンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジ-t-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの構造式は以下に示したものである。

【0088】

【化9】



【0089】これらの触媒は、本出願人に係る出願である特願平8-187563号公報により合成できる。また本発明では、メタロセン化合物(a)として、下記一般式(10)で表される化合物を用いることもできる。

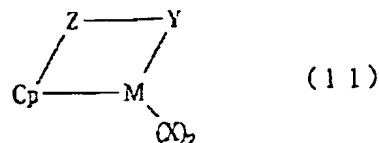
【0090】 L^aMX_2 (10)

〔一般式(10)中、Mは周期率表第IV族またはランタニド系列の金属である。L^aは非局在化π結合基の誘導体であり、金属M活性サイトに拘束幾何形状を付与している基である。Xはそれぞれ独立に水素、ハロゲンまたは20以下の炭素、ケイ素またはゲルマニウムを含有する炭化水素基、シリル基またはゲルミル基である。〕

一般式(10)で表される化合物の中では、下記一般式(11)で表される化合物が好ましい。

【0091】

【化10】



【0092】一般式(11)中、Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウム、Xは一般式(10)と同様である。CpはMにπ結合しており、かつ置換基Zを有する置換シクロペンタジエニル基である。Zは酸素、イオウ、ホウ素または周期率表第IVA族の元素(たとえばケイ素、ゲルマニウムまたは錫)、Yは窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子であり、ZとYとで縮合環を形成してもよい。

【0093】このような一般式(11)で表される化合

物としては、(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シラン)チタンジクロリド、(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル)チタンジクロリドなどが挙げられる。

【0094】また上記メタロセン化合物において、チタンをジルコニウムまたはハフニウムに置換した化合物を挙げることができる。一般式(10)または(11)で表されるメタロセン化合物(a)としては、中心の金属原子がジルコニウムであり、少なくとも2個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有するジルコノセン化合物が好ましく用いられる。なお前記一般式(4)または(5)で表されるメタロセン化合物(a)では、中心の金属原子がチタンであることが好ましい。

【0095】本発明では、メタロセン化合物(a)は単独であるいは2種以上組合せて用いられる。またメタロセン化合物(a)は、炭化水素またはハロゲン化炭化水素などに希釈して用いてもよい。さらにメタロセン化合物(a)は、担体と接触させて用いることもできる。

【0096】用いられる担体は、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が10~300 μ m、好ましくは20~200 μ mの顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的にはSiO₂、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、TiO₂、B₂O₃、CaO、ZnO、BaO、ThO₂等またはこれらの混合物、例えばSiO₂-MgO、SiO₂-Al₂O₃、SiO₂-TiO₂、SiO₂-V₂O₅、SiO₂-Cr₂O₃、SiO₂-TiO₂-MgO等を例示することができる。これらの中でSiO₂およびAl₂O₃からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

【0097】なお、上記無機酸化物には少量のNa₂CO₃、K₂CO₃、CaCO₃、MgCO₃、Na₂SO₄、Al₂(SO₄)₃、BaSO₄、KNO₃、Mg(NO₃)₂、Al(NO₃)₃、Na₂O、K₂O、Li₂O等の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【0098】このような担体はその種類および製法により性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、比表面積が50~1000m²/g、好ましくは100~700m²/gであり、細孔容積が0.3~2.5cm³/gであることが望ましい。該担体は、必要に応じて100~1000℃、好ましくは150~700℃で焼成して用いられる。

【0099】さらに、本発明に用いることのできる担体としては、粒径が10~300 μ mである有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2~14の α -オレフィンを主成分として生成される(共)重合体ある

いはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

【0100】有機アルミニウムオキシ化合物(b)

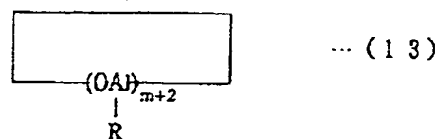
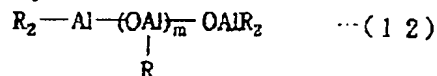
次にメタロセン系触媒を形成する際に用いられる有機アルミニウムオキシ化合物(b)について説明する。

【0101】本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物(b)は、公知のアルミノオキサンであってもよく、またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物(b)であってもよい。

【0102】このような公知のアルミノオキサンは、具体的には下記一般式(12)または(13)で表される。

【0103】

【化11】



【0104】〔一般式(12)および(13)において、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基であり、mは2以上、好ましくは5~40の整数である。〕

一般式(12)または(13)において、アルミノオキサンは一般式(OAl(R¹))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位および一般式(OAl(R²))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位〔ここで、R¹およびR²はRと同様の炭化水素基を例示することができ、R¹およびR²は相異なる基を表す〕からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。

【0105】なお本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物(b)は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。上記のようなアルミノオキサンは、例えば下記のような方法によって調製することができる。

【0106】(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて炭化水素の溶液として回収する方法。

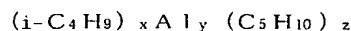
【0107】(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水や

氷や水蒸気を作用させて炭化水素の溶液として回収する方法。

【0108】(3)デカン、ベンゼン、トルエン等の媒体中でトリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシド等の有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0109】なお、このアルミノオキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノオキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

【0110】アルミノオキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアル



(*x*、*y*、*z*は正の数であり、 $z \geq 2x$ である)で表わされるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

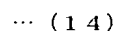
【0112】上記のような有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。アルミノオキサンの調製の際に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素が好ましい。

【0113】また前記ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性あるいは難溶性である。

【0114】このような有機アルミニウムオキシ化合物のベンゼンに対する溶解性は、100ミリグラム原子のAlに相当する該有機アルミニウムオキシ化合物を100mlのベンゼンに懸濁した後、攪拌下60℃で6時間混合した後、ジャケット付G-5ガラス製フィルターを用い、60℃で熱濾過を行ない、フィルター上に分離された固体部を60℃のベンゼン50mlを用いて4回洗浄した後の全濾液中に存在するAl原子の存在量(*x*ミリモル)を測定することにより求められる(*x*%)。

ミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0111】これらのうち、トリアルキルアルミニウムおよびトリアルキルアルミニウムが特に好ましい。また、この有機アルミニウム化合物として、一般式(14)



【0115】イオン化イオン性化合物(c)

イオン化イオン性化合物(イオン性イオン化合物、イオン性化合物と称される場合もある)(c)としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物を例示することができる。

【0116】ルイス酸としては、Mg含有ルイス酸、Al含有ルイス酸、B含有ルイス酸などが挙げられ、このうちB含有ルイス酸が好ましい。B含有ルイス酸としては、BR₃(Rは、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素原子を示す。)で表される化合物であり、具体的には、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(*p*-トリル)ボロン、トリス(*o*-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0117】イオン性化合物は、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩であり、アニオンは前記メタロセン化合物(a)と反応することによりメタロセン化合物(a)をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を安定化させる働きがある。このようなアニオンとしては、有機ホウ素化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アルミニウムアニオンなどがあり、比較的嵩高で遷移金属カチオン種を安定化させるものが好ましい。カチオンとしては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリビウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。さらに詳しくは、トリフェニルカル

ベニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオンなどである。

【0118】このようなイオン性化合物として具体的には、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などのトリアルキル置換アンモニウム塩、トリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などのトリアルキル置換アンモニウム塩、ジ（1-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などのジアルキルアンモニウム塩などが挙げられる。

【0119】また、ホウ素原子を含有するイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどを挙げることできる。

【0120】前記ボラン化合物としては、デカボラン（14）；ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ドデカハイドライドドデカボレート）ニッケル酸塩（III）などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0121】前記カルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン（14）、1,3-ジカルバノナボラン（13）、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート）ニッケル酸塩（IV）などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0122】上記のようなイオン化イオン性化合物(c)は、単独あるいは2種以上組合せて用いられる。また有機アルミニウムオキシ化合物(b)およびイオン化イオン性化合物(c)は、前記担体化合物に担持させて用いることもできる。

【0123】またメタロセン系触媒を調製するに際しては、有機アルミニウムオキシ化合物(b)またはイオン化イオン性化合物(c)とともに、必要に応じて有機アルミニウム化合物(d)を用いてもよい。

【0124】有機アルミニウム化合物(d)必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物(d)としては、例えば下記一般式（15）で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。

【0125】 $R^1_n Al X_{3-n}$ …… (15)

（式（15）中、 R^1 は炭素数1～12の炭化水素基であり、Xはハロゲン原子または水素原子であり、nは1～3である。）

上記一般式（15）において、 R^1 は炭素数1～12の炭化水素基例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0126】このような有機アルミニウム化合物(d)としては、具体的に、以下のような化合物が用いられる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなど。

【0127】また有機アルミニウム化合物(d)として、下記一般式（16）で表される化合物を用いることもできる。

$R^1_n Al Y_{3-n}$ …… (16)

（式（16）中、 R^1 は上記と同様であり、Yは—OR²基、—OSiR³₃基、—OAlR⁴₂基、—NR⁵₂基、—SiR⁶₃基または—N(R⁷)AlR⁸₂基であり、nは1～2であり、R²、R³、R⁴およびR⁸はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、R⁵は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、R⁶およびR⁷はメチル基、エチル基などである。）このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

（1） $R^1_n Al (OR^2)_{3-n}$ で表される化合物、例えばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、

（2） $R^1_n Al (OSiR^3)_3$ で表される化合物、例えば $Et_2 Al (OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2 Al (OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2 Al (OSiEt_3)$ など；

(3) $R^1_n Al(OAlR^4_2)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $Et_2 AlOAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2 AlOAl(iso-Bu)_2$ など；

(4) $R^1_n Al(NR^5_2)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $Me_2 AlNEt_2$ 、 $Et_2 AlNHMe$ 、 $Me_2 AlNHEt$ 、 $Et_2 AlN(SiMe_3)_2$ 、 $(iso-Bu)_2 AlN(SiMe_3)_2$ など；

(5) $R^1_n Al(SiR^6_3)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $(iso-Bu)_2 AlSiMe_3$ など；

(6) $R^1_n Al(N(R^7)AlR^8_2)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $Et_2 AlN(Me)AlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2 AlN(Et)Al(iso-Bu)_2$ など。

【0128】上記一般式(15)および(16)で表される有機アルミニウム化合物の中では、一般式 $R^1_3 Al$ 、 $R^1_n Al(OR^2)_{3-n}$ 、 $R^1_n Al(OAlR^4_2)_{3-n}$ で表わされる化合物が好ましく、特にRがイソアルキル基であり、 $n=2$ である化合物が好ましい。

【0129】エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]の共重合

本発明では、上記のようなメタロセン化合物(a)と、有機アルミニウムオキシ化合物(b)および／またはイオン化イオン性化合物(c)と、必要に応じて有機アルミニウム化合物(d)とから形成される触媒の存在下に、エチレンと炭素数4～20の α -オレフィンとを、通常液相で共重合させる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、 α -オレフィンを溶媒として用いてもよい。

【0130】この共重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。共重合をバッチ法で実施するに際しては、前記触媒成分は以下のような濃度で用いられる。

【0131】メタロセン化合物(a)と有機アルミニウムオキシ化合物(b)またはイオン化イオン性化合物(c)とからなるメタロセン系触媒が用いられる場合には、重合系内のメタロセン化合物(a)の濃度は、通常0.00005～0.1ミリモル／リットル(重合容積)、好ましくは0.0001～0.05ミリモル／リットルである。また有機アルミニウムオキシ化合物(b)は、重合系内のメタロセン化合物中の遷移金属に対するアルミニウム原子のモル比(A1／遷移金属)で、1～10000、好ましくは10～5000の量で供給される。

【0132】イオン化イオン性化合物(c)の場合は、重合系内のメタロセン化合物(a)に対するイオン化イオン

性化合物(c)のモル比(イオン化イオン性化合物(c)／メタロセン化合物(a))で、0.5～20、好ましくは1～10の量で供給される。

【0133】また有機アルミニウム化合物を用いる場合には、通常約0～5ミリモル／リットル(重合容積)、好ましくは約0～2ミリモル／リットルとなるような量で用いられる。

【0134】共重合反応は、通常、反応温度が $-20 \sim +150^\circ C$ 、好ましくは $0 \sim 120^\circ C$ 、さらに好ましくは $0 \sim 100^\circ C$ で、圧力が0を超えて7.8MPa(80kgf/cm²、ゲージ圧)以下、好ましくは0を超えて4.9MPa(50kgf/cm²、ゲージ圧)以下の条件下に行われる。

【0135】エチレンおよび α -オレフィンは、上記特定組成のエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]が得られるような量で重合系に供給される。共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

【0136】上記のようにしてエチレンと α -オレフィンとを共重合させると、通常エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]を含む重合液として得られる。この重合液は、常法により処理され、エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]が得られる。

【0137】エチレン系共重合体[B]

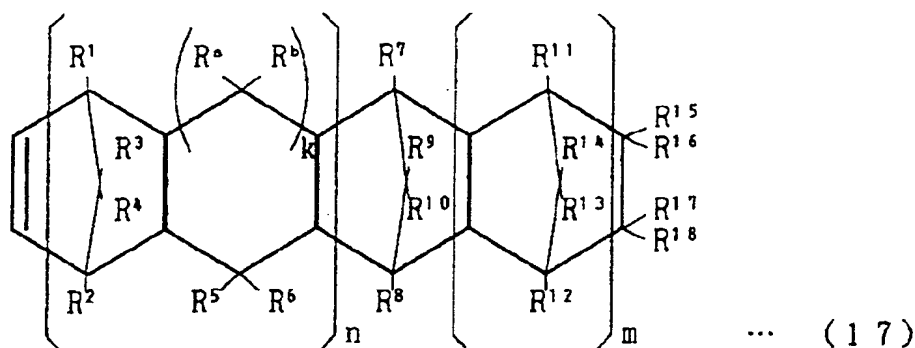
本発明で用いられるエチレン系共重合体[B]は、エチレンと、炭素数3～20の α -オレフィン、環状オレフィン系化合物または芳香族ビニル化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つ化合物との共重合体である。

【0138】 α -オレフィンとしては、具体的に、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらのうち、プロペン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンが好ましく使用される。

【0139】環状オレフィンとしては、下記一般式(17)または(18)で表される環状オレフィンが挙げられる。

【0140】

【化12】



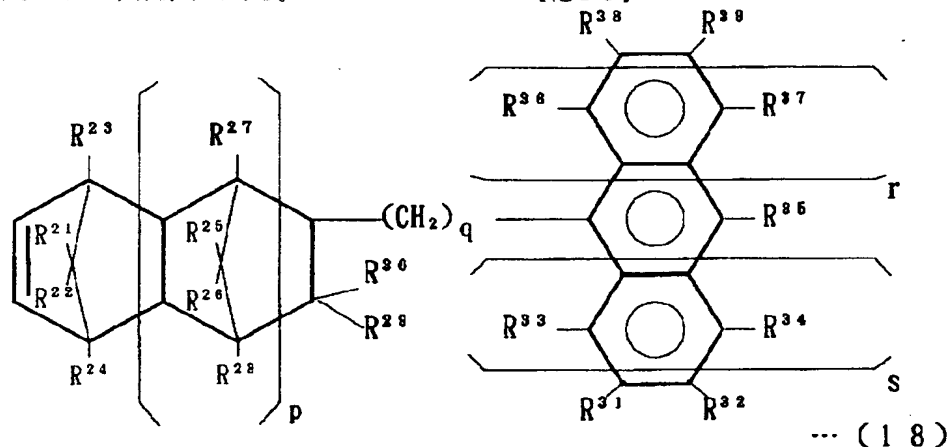
【0141】式中、 n は0または1であり、 m は0または正の整数であり、 k は0または1である。なお k が1の場合には、 k を用いて表される環は6員環となり、 k が0の場合にはこの環は5員環となる。

【0142】 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である。ここで、ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

【0143】さらに上記一般式(18)において、 R^{15} と R^{16} とが、 R^{17} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{17} とが、 R^{16} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{18} とが、あるいは R^{16} と R^{17} とがそれぞれ結合して(互いに共同して)、単環または多環の基を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環が二重結合を有していてもよい。

【0144】

【化13】



【0145】式中、 p および q はそれぞれ独立に、0または正の整数であり、 r および s はそれぞれ独立に、0、1または2である。また、 $R^{21} \sim R^{39}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはアルコキシ基である。

【0146】ここでハロゲン原子は、上記一般式(17)中のハロゲン原子と同じである。また炭化水素基としては、通常、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数3~15のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、炭素原子数1~20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基などが挙げられる。これらアルキル基はハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0147】シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェニルエ

チル基などが挙げられる。

【0148】アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが挙げられる。ここで、 R^{29} および R^{30} が結合している炭素原子と、 R^{33} が結合している炭素原子または R^{31} が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数1~3のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち、上記二つの炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、 R^{29} と R^{33} とが、または、 R^{30} と R^{31} とが互いに共同して、メチレン基(-CH₂-)、エチレン基(-CH₂CH₂-)またはプロピレン基(-CH₂CH₂CH₂-)の内のいずれかのアルキレン基を形成している。

【0149】さらに、 $r=s=0$ のとき、 R^{35} と R^{32} または R^{35} と R^{39} とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。上記のような一般式(17)または(18)で表される環状オレフィンとしては、具体的には、ビシクロ-2-ヘプテン誘導体(ビシクロヘプト-2-エン誘導体)、トリシクロ-3-デセン誘導体、トリシクロ-3-ウンデセン誘導体、テトラシクロ-3-

ドデセン誘導体、ペンタシクロ-4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ-3-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロ-3-ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロ-4-ヘキサデセン誘導体、ヘキサシクロ-4-ヘプタデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-4-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、オクタシクロ-5-ドコセン誘導体、ノナシクロ-5-ペンタコセン誘導体、ノナシクロ-6-ヘキサコセン誘導体、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン誘導体などが挙げられる。

【0150】芳香族ビニル化合物としては、スチレン；o-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン等のモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼン等の官能基含有スチレン誘導体；3-フェニルプロピレン、4-フェニルブテン、 α -メチルスチレンなどが挙げられる。これらの芳香族ビニル化合物は、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

(i)エチレン系共重合体[B]中の各構成単位の含量
本発明で用いられるエチレン系共重合体[B]は、エチレンから誘導される構成単位の含量が99～90モル%であり、炭素数3～20の α -オレフィン、環状オレフィン、および芳香族ビニル化合物から選ばれる少なくとも1つの化合物から誘導される構成単位の含量が1～10モル%であることが好ましい。

(ii)密度

本発明で用いられるエチレン系共重合体[B]の密度は、0.890～0.940g/cm³、好ましくは0.895～0.940g/cm³の範囲にある。

(iii)メルトフローレート(MFR)

本発明で用いられるエチレン系共重合体[B]の190℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレートは、0.3～50g/10分、好ましくは0.5～20g/10分の範囲にある。

(iv)最大ピーク位置温度と密度

示差走査型熱量計(DSC)で測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度(T_m)と密度(d)とが、

$$T_m < 400 \times d - 250$$

$$\text{好ましくは、} T_m < 450 \times d - 297$$

$$\text{より好ましくは、} T_m < 500 \times d - 344$$

$$\text{特に好ましくは、} T_m < 550 \times d - 391$$

で示される関係を満足している。

【0151】また本発明で用いられるエチレン・ α -オ

レフィン共重合体[B]は、上記(i)～(iv)に加えて、室温における溶融張力(MT)と、190℃、2.16kg荷重で測定したメルトフローレート(MFR)とが、

$$MT \leq 2.2 \times MFR^{-0.84}$$

である関係を満足していることが望ましい。

【0152】さらに、本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体[B]は、室温におけるn-デカン可溶成分量分率(W(重量%))と密度とが、(a) $MFR \leq 10g/10分$ のとき、

$$W < 80 \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$$

$$\text{好ましくは、} W < 60 \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$$

$$\text{より好ましくは、} W < 40 \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$$

で示される関係を満たし、(b) $MFR > 10g/10分$ のとき、

$$W < 80 \times (MFR - 9)^{0.26} \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$$

で示される関係を満たしていることがより好ましい。

【0153】エチレン系共重合体[B]の製造方法

このようなエチレン系共重合体[B]は、前述のメタロセン系触媒の存在下にエチレンと炭素数3～20の α -オレフィン、環状オレフィンまたは芳香族ビニル化合物とから選ばれる少なくとも1つの化合物とを共重合させることによって製造することができる。メタロセン系触媒としては、たとえば、以下のような化合物が挙げられる。

【0154】ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(n-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(n-ヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチル-n-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチル-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチル-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジブロミド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムメトキシクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムブトキシクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムメチルクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムベンジルクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジベンジル、ビス

(*n*-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムフェニルクロリド、ビス (*n*-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムハイドライドクロリドなど。なお、上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は1,2-および1,3-置換体を含む。また本発明では、上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウム金属を、チタン金属またはハフニウム金属に置き換えたメタロセン化合物を用いることができる。

【0155】第2のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物

次に本発明に係る第2のエチレン・ α -オレフィン共重合体について説明する。

【0156】本発明に係る第2のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物は、上記エチレン・ α -オレフィン共重合体[A] : 99~30重量%、好ましくは90~50重量%と、高密度ポリエチレン[C] : 1~70重量%、好ましくは10~50重量%とからなる。

【0157】なお、エチレン・ α -オレフィン共重合体[A] は、前記と同様のものが使用される。

高密度ポリエチレン[C]

本発明で用いられる高密度ポリエチレン[C]は、(i) 密度が、0.945~0.970g/cm³、好ましくは0.945~0.960g/cm³の範囲にあり、(ii) 190℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)が0.3~50g/10分、0.5~20の範囲にある。

【0158】このような、高密度ポリエチレン[C]は、従来公知の製造方法で得ることができる。すなわち、上記高密度ポリエチレン[C]は、エチレンを触媒の存在下に単独重合させるか、あるいは1モル%以下のような少量の α -オレフィンとの共重合させることにより製造することができる。上記触媒として、具体的には、(1) 固体状チタン触媒成分と、有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、(2) 可溶性バナジウム化合物と、有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒、および(3) 前記メタロセン系触媒などが挙げられる。

【0159】固体チタン触媒成分は、下記のようなチタン化合物、マグネシウム化合物、および電子供与体を接触させることにより調製される。

エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物の調製

本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物の調製方法としては、エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]と、エチレン系共重合体[B]または高密度ポリエチレン[C]とを、溶融混練する方法、二成分の溶液同士をブレンドして、溶媒を除去する方法、一方の成分が溶融状態にあるところに他方の成分を固体状態または溶融状態で供給する方法などが挙げられる。

【0160】上記のようにして得られる本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物は、熱可塑性樹脂の耐衝撃性および剛性の改質剤として有用である。このよ

うな熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコールなどを例示することができる。なお、極性基含有熱可塑性樹脂を改質する場合には、本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物を不飽和カルボン酸によりグラフト変性してもよい。

【0161】本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物を用いて、ポリプロピレンなどの樹脂を改質するには、上記エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物から、押出成形または射出成形などにより、ペレットを成形し、このペレットを改質しようとする樹脂に溶融ブレンドればよい。

【0162】このような樹脂の改質方法では、押し出し機などの連続的に混練・排出する装置を使用することが好ましい。混練は排出しようとする樹脂の融点または軟化点以上、かつ400℃以下で行うことが望ましい。

【0163】このような本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物を改質剤として用いると、ポリプロピレン樹脂などの樹脂の剛性を保ったまま、特に低温での耐衝撃性や引張伸び強度を改質することができる。

【0164】プロピレン系重合体組成物

本発明に係る第1のプロピレン系重合体組成物は、プロピレン系重合体[D]と前記エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]とエチレン系共重合体[B]とからなる組成物である。

【0165】このような第1のプロピレン系重合体組成物中のプロピレン系重合体[D]の含量は、98~60重量%、好ましくは95~65重量%であり、エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]およびエチレン系共重合体[B]の含量([A]および[B]の合計)は、2~40重量%、好ましくは5~35重量%である。

【0166】また第1のプロピレン系重合体組成物中におけるエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]とエチレン系共重合体[B]との含量の比([A]/[B])は、99/1~30/70、好ましくは、90/10~50/50である。

【0167】本発明に係る第2のプロピレン系重合体組成物は、プロピレン系重合体[D]と前記エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]と高密度ポリエチレン[C]とからなる組成物である。

【0168】このような第2のプロピレン系重合体組成物中のプロピレン系重合体[D]の含量は、98~60重量%、好ましくは95~65重量%であり、エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]および高密度ポリエチレン[C]の含量([A]および[C]の合計)は、2~40重量%、好ましくは5~35重量%である。

【0169】また第2のプロピレン系重合体組成物中におけるエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]の含量と高密度ポリエチレン[C]との比([A]/[C])は、99/1~

30/70、好ましくは90/10～50/50である。

【0170】このようなプロピレン系重合体組成物は、弾性率の温度依存性を3℃毎に測定しプロットしたとき、プロピレン系重合体[D]のガラス転移温度に起因する減衰率($\tan \delta$)のピークと、エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物のガラス転移温度に起因する減衰率($\tan \delta$)のピークとが存在し、かつ両ピークが分離していることが好ましい。なお、明確に2つのピークが現れる場合、すなわち2つのピークの最高点同士の間には鞍部が存在する場合を「分離している」と判定する。このようなオレフィン系樹脂組成物は、耐衝撃性と剛性とのバランスに優れている。

【0171】なお、プロピレン系重合体[D]として230℃、2.16kg荷重で測定したMFRが20以上、好ましくは40～200のプロピレン系重合体を用いた場合は、剛性と引張破断点伸びおよび/または低温衝撃性のバランスが優れ、しかも流動性に優れたプロピレン系重合体組成物を得ることができる。

【0172】プロピレン系重合体[D]
プロピレン系重合体[D]は、プロピレンの単独重合体、またはプロピレンとエチレンまたは炭素原子数が4～20の α -オレフィンとの共重合体である。炭素原子数が4～20の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらの α -オレフィンは1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。これらの α -オレフィンは、プロピレンとランダム共重合体を形成してもよく、また、ブロック共重合体を形成してもよい。本発明では、プロピレン単独重合体、エチレン含量が2～40モル%の結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体、エチレン含量が0.5～10モル%の結晶性プロピレン・エチレンランダム共重合体が好ましい。

【0173】このようなプロピレン系重合体[D]では、230℃、2.16kg荷重で測定されるメルトフローレートは、通常0.1g/10分以上、好ましくは20～400g/10分、さらに好ましくは20～200g/10分の範囲にあることが望ましい。本発明では、特にMFRが40g/10分以上のプロピレン系重合体を改質する場合にも効果が大きい。

【0174】また、このようなプロピレン系重合体[D]の密度は、通常0.885～0.910g/cm³、好ましくは0.890～0.910g/cm³、より好ましくは0.895～0.910g/cm³の範囲にあるのが望ましい。さらに、このようなプロピレン系重合体[D]の屈折率は、通常1.490～1.510、好ましくは1.495～1.510、より好ましくは1.500～1.510の範囲にある。

【0175】このような特性を有するプロピレン系重合体[D]は、種々の方法により製造することができるが、たとえば、固体状チタン触媒成分と有機金属化合物触媒成分とから形成される触媒、もしくはこれら両成分および電子供与体から形成される高活性チタン触媒、またはメタロセン化合物とアルミノキサンとから形成される触媒、またはこれらの触媒を混合した触媒を用いて製造することができる。また、プロピレン系重合体[D]がブロック共重合体である場合には、多段重合時に、各段ごとに前記触媒から選ばれる異なった触媒を用いて製造することもできる。

【0176】プロピレン系重合体組成物の調製
本発明に係るオレフィン系樹脂組成物の調製法には特に制限はなく、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]、エチレン系共重合体[B]または高密度ポリエチレン[C]、およびプロピレン系重合体[D]を一括して混練することが可能であり、また、プロピレン系重合体[D]と、前記第1または第2のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物とを、バンバリーミキサー、ニーダー、インターミックスなどのインターナルミキサー類による混合法等々の従来公知の方法で混練することにより製造することができる。本発明では、後者のほうが作業性の点から好ましい。

【0177】なお、本発明に係るプロピレン系重合体組成物の調製では、本発明の目的を損なわない範囲内で、スチレン系熱可塑性エラストマーを入れてもよい。スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、スチレン類と共役ジエン化合物のブロック共重合体が挙げられる。

【0178】このスチレン類としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-t-ブチルスチレンなどのアルキルスチレン、p-メトキシスチレン、ビニルナフタレンおよびこれらの組合せなどが挙げられる。これらのうち、スチレンが好ましい。

【0179】共役ジエン化合物としては、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、メチルペンタジエン、フェニルブタジエン、3,4-ジメチル-1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエンおよびこれらの組合せなどが挙げられる。これらの中でもブタジエン、イソプレンが好ましい。

【0180】このようなスチレン系熱可塑性エラストマーとしては、具体的に、スチレン・ブタジエンブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレントリブロック共重合体、スチレン・イソプレンブロック共重合体、スチレン・イソプレン・スチレントリブロック共重合体、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の水素添加物、スチレン・ブタジエン・スチレントリブロック共重合体の水素添加物、スチレン・イソプレンブロック共重合体の水素添加物、スチレン・イソプレン・スチレントリブロック共重合体の水素添加物を挙げることができる。

【0181】本発明では、スチレン系化合物から導かれる構成単位と共役ジエン化合物から導かれる構成単位の重量比が、 $10/90 \sim 65/35$ 、好ましくは $20/80 \sim 50/50$ であるスチレン系熱可塑性エラストマーを用いることが望ましい。

【0182】なお、このスチレン系熱可塑性エラストマーの分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状またはこれらの組合せなどいずれであってもよい。また、本発明では、上記エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物およびプロピレン系重合体[D]以外に、核剤、酸化防止剤、塩酸吸収剤、軟化剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、老化防止剤、加工助剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、分散剤、銅害防止剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、気泡防止剤、架橋剤、過酸化合物などの流れ性改良剤、ウェルド強度改良剤、防曇剤などの添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。また、タルク、ガラス繊維などの公知の無機充填材を配合しても良い。この場合、無機充填材は、プロピレン重合体組成物100重量部に対して、1～40重量部配合されていることが好ましい。

【0183】本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、押出成形、射出成形、インフレーション成形、カレンダー成形などの成形方法により、フィルム、シート、パイプなどの各種成形品に成形することができる。得られた成形品は、歪み回復性などにも優れている。

【0184】樹脂の改質方法

本発明に係る樹脂の改質方法は、は、上記第1または第2のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物からなるペレットを改質しようとする樹脂と熔融ブレンドすることを特徴としている。

【0185】

【発明の効果】本発明の第1のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物は、特定のエチレン・ α -オレフィン共重合体と、特定のエチレン系共重合体とからなるため、熱可塑性樹脂、特にポリプロピレンの改質材として使用すると、樹脂の剛性と引張破断点伸びのバランスを向上させることが可能であり、さらに改質の際に、ブロッキングなどをおこさないため、作業性がよい。

【0186】本発明の第2のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物は、特定のエチレン・ α -オレフィン共重合体と、特定の高密度ポリエチレンとからなるため、熱可塑性樹脂、特にポリプロピレンの改質材として使用すると、樹脂の剛性と引張破断点伸びのバランスを向上させることが可能であり、さらに改質の際に、ブロッキングなどをおこさないため、作業性がよい。

【0187】本発明の第1のプロピレン系重合体組成物は、特定のエチレン・ α -オレフィン共重合体と特定のエチレン系共重合体とを含有しているため、樹脂の剛性と引張破断点伸びのバランスに優れる。また、本発明の第2のプロピレン系重合体組成物は、特定のエチレン・

α -オレフィン共重合体と特定の高密度ポリエチレンとを含有しているため、樹脂の剛性と引張破断点伸びのバランスに優れる。

【0188】本発明に係る樹脂の改質方法では、上記のようなエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物を用いているので、熱可塑性樹脂の改質に際して、ブロッキングなどが起こりにくく、操作性、改質熱可塑性樹脂の生産性に優れる。

【0189】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

【0190】なお、各樹脂成分の物性は以下のようにして評価した。

1. エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]の物性

〔密度〕190℃、2.16kg荷重におけるMFR測定後のストランドを、120℃で1時間熱処理し、1時間かけて室温まで徐冷したのち、密度勾配管法により測定した。

【0191】〔 α -オレフィン含量、 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ 、B値〕¹³C-NMRスペクトルによって決定した。

〔極限粘度 $[\eta]$ 〕135℃、デカリン中で測定した。

【0192】〔 M_w/M_n 〕GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用い、オルトジクロロベンゼン溶媒で、140℃で測定した。

【0193】〔MFR₁₀/MFR₂〕ASTM D-1238に準拠し、190℃における10kg荷重でのMFR₁₀と、2.16kg荷重でのMFR₂とを測定し、比を算出した。この比が大きいと、ポリマーの熔融時の流動性が優れていることを示し、すなわち加工性が高い。

【0194】〔ガラス転移温度〕常温から30℃/分で200℃まで昇温した後、5分間保持し、10℃/分で-150℃まで降温し、次いで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線から求めた。

【0195】〔結晶化度〕DSC測定時の吸熱ピークから、単位重さ当たりの融解熱量を求め、これをポリエチレンの結晶の融解熱量70cal/gで除して求めた。

【0196】2. エチレン系共重合体[B]、高密度ポリエチレン[C]、プロピレン系重合体[D]の物性

〔密度〕190℃、2.16kg荷重におけるMFR測定後のストランドを、120℃で1時間熱処理し、1時間かけて室温まで徐冷したのち、密度勾配管法により測定した。

【0197】〔 α -オレフィン含量、〕¹³C-NMRスペクトルによって決定した。

〔熔融張力(MT)〕熔融したポリマーを一定速度で延伸したときの応力を測定することにより決定される。重合体の造粒ペレットを測定試料とし、東洋精機製作所製、MT測定器を用い、樹脂温度190℃、押出速度15mm/分、巻き取り速度10～20m/分、ノズル径2.09mm ϕ 、ノズル長さ8mmの条件で測定した。

【0198】[MFR] ASTM D-1238に準拠し、190℃における2.16kg荷重でのMFR₂を測定した。

【0199】[軟化点(T_m)] DSCの吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度をT_mとする。測定は、試料をアルミパンに詰め、10℃/分で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持したのち、20℃/分で室温まで降温し、ついで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線より求めた。

【0200】

【製造例1】充分窒素置換した容量2リットルの攪拌機付きSUS製オートクレーブに、23℃でヘキサン845mlを挿入した。このオートクレーブに、攪拌機を回し、かつ氷水で冷却しながら1-ブテンを155ミリリットルを挿入した。次に、オートクレーブを内温60℃まで加熱し、さらに、全圧が8kgとなるようにエチレンで加圧した。オートクレーブの内圧が8kgになったところで、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)の1.0mM/mlデカン溶液を1.0ml窒素で圧入した。続いて、予め調製しておいた、メチルアルミノキサンをA1換算で0.3mM、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-フェニル-インデニル)]ジルコニウムジクロリドを0.001mMの量で含むトルエン溶液0.3mlのトルエン溶液を、窒素でオートクレーブに圧入し、重合を開始した。

【0201】その後30分間、オートクレーブを内温6

0℃になるように温度調整し、かつ圧力が8kgとなるように直接的にエチレンの供給を行った。重合開始30分後、オートクレーブにポンプでメタノール5mlを挿入し重合を停止し、オートクレーブを大気圧まで脱圧した。反応溶液に2lのアセトンを攪拌しながら注いだ。

【0202】得られた溶媒を含むゴム糊状の重合体を130℃、13時間、600torrで乾燥したところ、1-ブテンを39mmol含むエチレン・1-ブテン共重合体47gが得られた。

【0203】得られたエチレン・1-ブテン共重合体(A-1)の基本特性を表1に示す。また、モノマーの種類、仕込み量を変えた以外は同様にして、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A-2)～(A-7)を得た。

【0204】得られたエチレン・ α -オレフィン共重合体(A-2)～(A-7)の基本特性を表1に示す。上記rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-フェニル-インデニル)]ジルコニウムジクロリドの代わりに、ジメチルシリレン(2-メチル-4,5-ペンゾ-1-インデニル)(2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドを用いて同様に重合し、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A-8)～(A-10)を得た。

【0205】得られたエチレン・ α -オレフィン共重合体(A-8)～(A-10)の特性を表2に示す。

【0206】

【表1】

表 1

共重合体	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
α -オレフィン種 エチレン量(mol%)	1-ブテン 61	1-ブテン 70	1-ブテン 80	1-ブテン 36	1-ヘキセン 66	1-オクテン 66	1-オクテン 82
密度(g/cm ³)	0.860	0.859	0.862	0.861	0.855	0.855	0.860
[η]	2.3	2.4	2.4	2.2	2.2	2.1	2.3
Mw/Mn	2.4	2.2	2.2	2.5	2.3	2.3	2.3
MFR ₁₀ /MFR ₂	10.2	13.5	12.2	10.5	9.9	9.6	8.9
Tg (°C)	-64	-66	-63	-59	-68	-69	-67
結晶化度(%)	0	0	10	0	0	0	9
T _{cd} /T _{ca}	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
B値	1.11	1.04	1.03	1.00	1.07	1.08	1.04

【0207】

【表2】

表 2

共重合体	A-8	A-9	A-10
α -オレフィン種 エチレン含有(mol%)	1-ブテン 63	1-ヘキセン 65	1-オクテン 67
密度(g/cm ³)	0.859	0.855	0.856
[η]	2.4	2.3	2.3
Mw/Mn	2.4	2.2	2.5
MFR ₁₀ /MFR ₂	5.5	4.9	6.1
T _g (°C)	-64	-69	-69
結晶化度(%)	0	0	10
Ta β /Ta α	<0.01	<0.01	<0.01
B値	1.13	1.08	1.14

【0208】

【表3】

表 3

共重合体	B-1	B-2	C-1	B-3	D
コモノ種類 コモノ量(mol%)	1-ヘキセン 4.8	1-ヘキセン 1.4	プロピレン 0.6	— —	— —
比重(g/cm ³)	0.908	0.938	0.952	0.925	0.910
MFR (g/10分)	1.7	4.5	1.6	2.1	22
MT (g)	1.2	0.4	1.2	4.1	
2.2xMFR ^{0.84}	1.4	0.6	1.5	1.2	
T _m (°C)	94	118	130	109	
400xd-250	113	125	131	120	

B-3はエチレン単独重合体、Dはプロピレン単独重合体

【0209】

【実施例1】エチレン・1-ブテン共重合体(A-1)60重量%と、エチレン系重合体(B-2)40重量%をラボプラストミル(東洋精機社製)を用いて60rpm、200°Cで5分間混練し、ペレット化して、エチレン・1-ブテン共重合体/エチレン系重合体ブレンドペレットを得た。得られたエチレン・1-ブテン共重合体/エチレン系重合体ブレンドペレットについて、ペレットブロッキング試験を行いブロッキング性の評価を行った。

【0210】結果を表4に示す。

[ペレットブロッキング試験] ポリエチレン製の袋にペレットを入れ、35°Cに設定したオープン内にて、100g/cm²荷重下で、72時間放置したのち、取り出しペレットのブロッキング状態を以下のように評価し

た。

【0211】

◎：ほとんどブロッキングなし

○：手で簡単にほぐすことができる

△：手で押してほぐすことができる

×：ペレットが融着し、ベール状になる

【0212】

【実施例2～8】表4に示すような配合で、実施例1と同様にペレットブロッキング試験を行った。いずれもペレットブロッキングは起こりにくく、作業性は良好であった。

【0213】結果を表4に示す。

【0214】

【表4】

表 4

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
A-1	60							60
A-2		60						
A-5			60					
A-6				60				
A-8					60			
A-9						60		
A-10							60	
B-1	40	40	40	40	40			
B-2						40	40	
C-3								40
ブロッキング	◎	◎	○	○	◎	○	○	◎

組成は重量%

【0215】

【比較例1～7】表5に示すような配合で、実施例1と同様にペレットブロッキング試験を行った。いずれもペレットブロッキングが発生し、作業性が悪かった。

【0216】結果を表5に示す。

【0217】

【表5】

表 5

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
A-1	100						
A-2		100					
A-5			100				
A-6				100			
A-8					100		
A-9						100	
A-10							100
ブロッキング	×	×	×	×	×	×	×

組成は重量%

【0218】

【実施例9】エチレン・1-ブテン共重合体(A-1)60重量%と、エチレン系重合体(B-2)40重量%とをラボプラストミルを用いて60rpm、200℃で5分間混練し、ペレット化して、エチレン・1-ブテン共重合体/エチレン系重合体ブレンドペレットを得た。次いで、得られたエチレン・1-ブテン共重合体/エチレン系重合体ブレンドペレット30重量%に、ホモポリプロピレン(C)70重量%、安定剤としてステアリン酸カルシウムを0.1重量%、イルガノックス1010を0.1重量%、イルガノックス168を0.1重量%加え、ラボプラストミルを用いて150rpm、200℃、5分間混練し、ペレット化した。得られたペレットを230℃でプレス成形し、下記に示す評価方法で、破断点伸び、曲げ強度、耐衝撃強度、粘弾性を測定した。

【0219】結果を表6に示す。

【破断点伸び(EB)】ASTM D 638に準拠して室温で測定した。

【曲げ強度(FM)】ASTM D 790に準拠して、所定条件で射出成形した厚さ2mmの試験片を用いて、スパン間32mm、曲げ速度5m/分の条件下で測定

した。

【耐衝撃強度(IZ)】ASTM D 256に準拠して、厚さ3mmの試験片(後ノッチ)を用いて、-30℃で測定した。

【粘弾性】レオメトリックス社製のRDSIIを用いて62.5rad/secの周波数で-80～50℃までの動的粘弾性の温度依存性を測定し、ポリプロピレン系重合体[D]のガラス転移温度に起因する減衰率(tan δ)のピークと、エチレン・α-オレフィン共重合体組成物のガラス転移温度に起因する減衰率(tan δ)のピークとが分離しているか融合しているか判断した。

【0220】

【実施例10】α-オレフィンの含量が異なるエチレン・α-オレフィン共重合体(A-2)を使用した以外は実施例9と同様にしてペレットを成形し、評価した。

【0221】結果を表6に示す。

【0222】

【実施例11】α-オレフィン種および含量の異なるエチレン・α-オレフィン共重合体(A-5)を使用した以外は実施例9と同様にしてペレットを成形し、評価した。

【0223】結果を表6に示す。

【0224】

【実施例12】 α -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A-6)を使用した以外は実施例9と同様にしてペレットを成形し、評価した。

【0225】結果を表6に示す。

【0226】

【実施例13】エチレン系重合体(B-2)の代わりに、エチレン系重合体(B-1)を使用した以外は、実施例9と同様にしてペレットを成形し、評価した。

【0227】結果を表6に示す。

【0228】

【比較例8】 α -オレフィンの含量が異なる、すなわち本発明の範囲を外れたエチレン・ α -オレフィン共重合体(A-3)を使用した以外は実施例9と同様にしてペレットを成形し、評価した。

【0229】結果を表6に示す。衝撃強度と曲げ強度のバランスが悪く、曲げ強度が低いわりに、衝撃強度が低

かった。

【0230】

【比較例9】 α -オレフィンの含量が異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A-4)を使用した以外は実施例9と同様にしてペレットを成形し、評価した。

【0231】結果を表6に示す。衝撃強度と曲げ強度のバランスが悪く、曲げ強度が低いわりに、衝撃強度が低

【0232】

【比較例10】 α -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A-7)を使用した以外は実施例9と同様にしてペレットを成形し、評価した。

【0233】結果を表6に示す。衝撃強度と曲げ強度のバランスが悪く、曲げ強度が低いわりに、衝撃強度が低

【0234】

【表6】

表 6

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例8	比較例9	比較例10
エチレン・ α -オレフィン共重合体								
A-1	18				18			
A-2		18						
A-3						18		
A-4							18	
A-5			18					
A-6				18				
A-7								18
エチレン系重合体					12			
B-1						12	12	12
B-2	12	12	12	12		12	12	12
ポリプロピレン	70	70	70	70	70	70	70	70
EB (%)	250	370	410	420	300	180	650	270
FM (J/m)	1060	1180	1050	1030	1020	1290	820	1270
I Z (J/m)	41	30	38	39	38	17	17	18
tan δ - γ	分離	分離	分離	分離	分離	分離	融合	分離

組成は重量%

【0235】

【実施例14】実施例9において、エチレン系重合体(B-2)の代わりに高密度ポリエチレン(C-1)を使用した以外は、実施例9と同様にしてペレットを成形し、評価した。

【0236】結果を表7に示す。

【0237】

【比較例11】実施例9において、エチレン系重合体(B-2)の代わりに低密度ポリエチレン(B-3)を使用した以外は、実施例9と同様にしてペレットを成形し、評価した。

【0238】結果を表7に示す。破断点伸び、衝撃強度ともに改良されなかった。

【0239】

【実施例15】 α -オレフィンの含量が異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A-8)を使用した以外は実施例

9と同様にしてペレットを成形し、評価した。

【0240】結果を表7に示す。

【0241】

【実施例16】 α -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A-9)を使用した以外は実施例9と同様にしてペレットを成形し、評価した。

【0242】結果を表7に示す。

【0243】

【実施例17】 α -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A-10)を使用した以外は実施例9と同様にしてペレットを成形し、評価した。

【0244】結果を表7に示す。

【0245】

【比較例12】エチレン・ α -オレフィン共重合体(A-1)30重量%、ポリプロピレン系重合体(D)70重量%とし、かつエチレン系共重合体あるいは高密度ポリエチレンを

添加しなかった以外は、実施例 9 と同様にして、組成物を製造し、成形評価した。

【0246】結果を表 7 に示す。剛性と低温耐衝撃性のバランスは、実施例 14 よりも劣っていた。また剛性と

破断点伸びのバランスは実施例 1 よりも劣っていた。

【0247】

【表 7】

表 7

	実施例 14	比較例 11	実施例 15	実施例 16	実施例 17	比較例 12
エチレン・ α -オレフィン系重合体						
A-1	18	18				30
A-8			18			
A-9				18		
A-10					18	
エチレン系系重合体			12	12	12	
B-2						
B-3		12				
B-1						
高密度ポリエチレン	12					
ポリプロピレン	70	70	70	70	70	70
EB (%)	50	80	210	380	390	250
FM (J/m)	1080	1070	1070	1050	1040	950
IZ (J/m)	47	40	37	36	37	40
tan δ ピーク	分離	分離	分離	分離	分離	分離